

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-291903

(43)Date of publication of application : 18.12.1987

---

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
G22C 38/00

---

(21)Application number : 61-134784

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 12.06.1986

(72)Inventor : TSUDAI AKIHIKO  
MIZOGUCHI TETSUHIKO  
SAKAI ISAO  
INOMATA KOICHIRO

---

## (54) PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURE OF THE SAME

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a permanent magnet which has realized increase of coersive force and improvement of temperature characteristics and has stable characteristic by mixing gallium and titanium into a permanent magnet as an alloy element and then mixing the specified amount of gallium to the Fe rich phase and the specified amount of titanium to the B rich phase.

CONSTITUTION: A 3-phase structure of a permanent magnet is composed of a tetragonal ferromagnetic Fe rich phase, tetragonal nonmagnetic B rich phase and cubic nonmagnetic R rich phase of the sintered material mainly composed of Fe of the rare earth element R including yttrium and alloy including boron. As alloy components gallium and titanium are contained, at least 70 wt% or more of gallium are contained in the Fe rich phase and at least 70 wt% or more of titanium is contained in the B rich phase. The coersive force of permanent magnet is increased, temperature characteristics are improved and thereby a permanent magnet having stable characteristics can be manufactured.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-291903

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 F 1/08  
C 22 C 38/00

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

7354-5E  
D-7147-4K

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月18日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 永久磁石及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-134784

⑰ 出 願 昭61(1986)6月12日

⑱ 発 明 者	津 田 井 昭 彦	川崎市幸区小向東芝町 1	株式会社東芝総合研究所内
⑲ 発 明 者	溝 口 徹 彦	川崎市幸区小向東芝町 1	株式会社東芝総合研究所内
⑳ 発 明 者	酒 井 勲	川崎市幸区小向東芝町 1	株式会社東芝総合研究所内
㉑ 発 明 者	猪 俣 浩 一 郎	川崎市幸区小向東芝町 1	株式会社東芝総合研究所内
㉒ 出 願 人	株 式 会 社 東 芝	川崎市幸区堀川町72番地	
㉓ 代 理 人	弁 理 士 則 近 憲 佑	外 1 名	

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

永久磁石及びその製造方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 鉄を主成分とし、R(イットリウムを含む希土類元素)及び珪素を含有する合金の焼結体で、正方晶系の強磁性Feリッチ相、正方晶系の非磁性Bリッチ相及び立方晶系の非磁性Rリッチ相の3相構造をとる永久磁石において、合金成分としてガリウム及びチタンを含有し、このガリウム量の少なくとも70wt%以上が前記Feリッチ相に含有され、かつチタン量の少なくとも70wt%以上が前記Bリッチ相に含有されたことを特徴とする永久磁石。

(2) 合金成分中のガリウム量の少なくとも80wt%以上が前記Feリッチ相に含有されたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の永久磁石。

(3) 合金成分中のチタン量の少なくとも80wt%以上が前記Bリッチ相に含有されたことを特徴と

する特許請求の範囲第1項記載の永久磁石。

(4) 鉄、珪素、R(イットリウムを含む希土類元素)及びガリウムを含有する第1の合金と、鉄、珪素、チタン及びRを含有する第2の合金とを出発原料として用い、両者を混合した後に焼結することを特徴とした永久磁石の製造方法。

(5) 第1の合金として10~40重量%のR、0.1~8重量%のB、0.1~13重量%のGa及び残部Feからなる合金を用いることを特徴とした特許請求の範囲第4項記載の永久磁石の製造方法。

(6) 第2の合金として10~40重量%のR、0.1~8重量%のB、0.1~5重量%のTi及び残部Feからなる合金を用いることを特徴とした特許請求の範囲第4項記載の永久磁石の製造方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は永久磁石及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

R<sub>2</sub>(CoCuFeM)<sub>17</sub>型等の希土類コバ

## 特開昭62-291903(2)

ルト系磁石は高性能磁石として良く知られている。この希土類コバルト系磁石は、最大エネルギー積  $BH_{max}$  が大きくても30MGOe程度である。近年の各種電子機器における小型化、高性能化の要求は強く、さらに大きい  $BH_{max}$  を有する等の高性能磁石の開発が望まれていた。またこの希土類コバルト系磁石は比較的高価なCoを大量に用いるため、コスト的にも問題があった。

このような要望に答えて近年鉄を主体とした希土類磁石の研究が各所で行なわれている(特開昭59-46008号等)。この永久磁石は、Nd, Pr, 等の希土類元素及び硼素を含み残部実質的に鉄からなるものであり、 $BH_{max}$  が30MGOeを超えるものを得ることができ、また、Coに比べ安価なFeを主体としているため、高性能磁石を低コストで得ることができ、非常に有望な材料である。より優れた特性を得るため、Coの添加(特開昭59-84733号)、Al, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ge, Sb, Sn, Bi, Ni, W添加(特開昭59-89401号、

特開昭59-132104号)、Cu, S, C, Pの添加(特開昭59-132105号、特開昭59-163803号)さらにそれらの組合せ(特開昭59-163804号、特開昭59-163805号)等の組成面からの研究がなされている。

しかしながらこの希土類鉄系永久磁石に対して、より高い  $BH_{max}$  等、高性能化への要求は強く、各所で開発が進められている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は以上の点を考慮してなされたもので、より優れた磁気特性、特に保磁力特性に優れた永久磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(問題点と解決するための手段)

従来から希土類鉄系磁石は、強磁性Fe rich相、R rich相及びB rich相の3相組織をとっていることが知られている(IEEE Trans Magn - MAG-20, 1584 (1984))。各相の量は組成、製造条件等で変化する。本発明者等はこの組織及び

添加元素と磁気特性との関係に着目して研究を進めた。

その結果、添加元素としてGaを用い、このGaがFeリッチ相に含有され、かつTiがBリッチ相に含有された時、特異的に保磁力特性が向上することが見出された。

すなわち本発明は鉄を主成分とし、R(イットリウムを含む希土類元素)及び硼素を含有する合金の焼結体で、正方晶系の強磁性Feリッチ相、正方晶系の非磁性Bリッチ相及び立方晶系の非磁性Rリッチ相の3相構造をとる永久磁石において、合金成分としてガリウム及びチタンを含有し、このガリウム量の少なくとも70wt%以上が前記Feリッチ相に含有され、かつチタン量の少なくとも70wt%以上が前記Bリッチ相に含有されたことを特徴とする永久磁石である。

(作用)

Feリッチ相は金属間化合物であるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの正方晶系の強磁性相である。本発明においては、このFeリッチ相にGaが含有される。

Gaは置換型原子の形でこのFeリッチ相にとりこまれた形で存在する。

Bリッチ相は例えばNd<sub>11</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>等の正方晶系の非磁性相である。本発明においては、このBリッチ相にTiが含有される。Tiは置換型原子の形でこのBリッチ相にとりこまれた形で存在する。

希土類鉄系の永久磁石においては、前述のごとくFeリッチ相の他にもRリッチ相が存在する。Rリッチ相はNd<sub>97</sub>Fe, Nd<sub>95</sub>Fe<sub>5</sub>等のR90重量%以上を含む立方晶系の非磁性相である。全体としてFeリッチ相80~95%、Bリッチ相0.1~5%、Rリッチ相1~20%程度である。

GaがFeリッチ相に含有され、TiがBリッチ相に含有されるとき、特異的に保磁力が増大し、 $(BH)_{max}$ 、温度特性等の磁気特性が向上する。このメカニズムの詳細は明らかではないが、Ti, Ga等の置換原子により、Feリッチ相の位相が浄化されるためと考えられる。また永久磁石全体として同量のGa, Tiを含有する場合でも、他

## 特開昭62-291903(3)

の相にTi, Gaが含有される場合は本発明の効果を得ることはできない。また、本発明においては永久磁石全体としてみた場合、Ga量の少なくとも70wt%以上好ましくは80wt%以上がFeリッチ相に、Ti量の少なくとも70wt%以上、好ましくは80wt%以上がBリッチ相に含まれていることが必要である。

本発明に係る永久磁石合金組成は適宜設定できるが、実質的にR10~40重量%、B0.1~8重量%及び残部Feの組成をとるものを用いる。

Rが10重量%未満では保磁力が小さく、40重量%を超えてしまうとBrが低下し、(BH)<sub>max</sub>が低下してしまう。従ってRは10~40重量%が好ましい。

又、希土類元素の中でも、Nd及びPrは特に高(BH)<sub>max</sub>を得るのに有効であり、Rとしてこの2元素の少なくとも一種を含有することが好ましい。このNd, Pr特にNdのR量中の割合は70%以上(R量全部でも良い)であることが好ましい。

高(BH)<sub>max</sub>を得ることができなくなるため、0.03重量%以下であることが好ましい。又、あまり少ないと原料合金の粉砕が困難になり、製造コストの大幅な上昇をもたらす。粉砕は2~10μm程度の微粉砕が要求されるが、酸量が少ないと微粉砕が困難であり、粒径も不均一となり、磁場中成形時の配向性の低下に伴うBrの減少、ひいては(BH)<sub>max</sub>の低下をもたらす。従って酸量は0.005~0.03重量%が好ましい。

酸量の永久磁石合金中の働きは明らかではないものの、以下のごとく振舞いにより、高性能の永久磁石を得ることができるものと推測される。

すなわち、溶解合金中の酸量の一部は主成分元素であるR, Fe原子と結合して酸化物となり、残りの酸量とともに合金結晶粒界等に偏析して存在していると考えられる。特にR-rich相に吸収され、磁気特性を阻害してしまう。R-Fe-B系磁石が微粒子磁石であり、その保磁力が主として逆磁区発生磁場により決定されることを考慮すると、酸化物、偏析等の欠陥が多い場合、これら

又、酸素(B)が0.1重量%未満ではH<sub>c</sub>が低下してしまい、8重量%を超えるとBrの低下が顕著である。よって0.1~8重量%が好ましい。

なお、Bの一部をC, N, Si, P, Ge等で置換することも可能である。これにより焼結性の向上ひいてはBr, (BH)<sub>max</sub>の増大を図ることができる。この場合の置換量はBの80%程度までである。

ガリウム(Ga)は保磁力の向上に有効な元素であるが、0.1重量%未満ではH<sub>c</sub>の増大が得られず、13重量%を超えるとBrの低下が顕著となる。よって、ガリウムの含有率は0.1~13重量%が良い。

チタン(Ti)は保磁力の向上に有効な元素であるが、0.1重量%未満ではH<sub>c</sub>の増大が得られず、5重量%を超えるとBrの低下が顕著となる。よって、チタンの含有率は0.1~5重量%が良い。

この永久磁石合金中の酸量含有量は重要である。酸量が多いと保磁力が低下してしまい、

が逆磁区発生源として作用することにより保磁力が低下してしまうと考えられる。又、欠陥が少ない場合は粒界破壊等が起こりにくくなるため、粉砕性が劣化すると予想される。

永久磁石合金中の酸量は高純度の原料を用いるとともに、原料合金溶解時の炉中酸量を厳密に制御することにより、コントロールすることができる。

また本発明に係る永久磁石合金はR-Fe-B-Ga-Tiの5元素を基本とするが、Feの一部をCo, Cr, Zr, Hf, Nb, Ta, V, Mn, Mo, W, Ru, Rh, Re, Pd, Os, Ir等で置換することもできる。このような添加物はその特性により、B, Fe, R成分と置換した形で各相中にはいる。あまり多量の添加はBH<sub>max</sub>低下等の磁気特性の劣化の要因となるため、20wt%程度までである。特にCoはキュリー温度の上昇に寄与し、磁気特性の温度特性向上に有効であるため、1~20wt%、さらには10~20wt%の添加が好ましい。

## 特開昭62-291903(4)

本発明永久磁石は以下の如くにして製造される。まず所定の組成を有する原料合金をボールミル等の粉砕手段を用いて粉砕する。この際、後工程の成形と焼結を容易にし、かつ磁気特性を良好にするために、粉末の平均粒径が2~10 $\mu$ mとなるように微粉砕することが望ましい。粒径が10 $\mu$ mを超えると、 $H_c$ の低下をもたらす、一方2 $\mu$ m未満にまで粉砕することは困難であるうえに、Br等の磁気特性の低下を招く。

このとき、GaのFeリッチ相への含有及びTiのBリッチ相への含有を確実にするため、Gaを含有するR-Fe-B合金(第1の合金)とTiを含有するR-Fe-B合金(第2の合金)とを別々に用意し、混合することが望ましい。しかしながら本発明磁石を得ることができれば、特にこの方法に限定とされるものではない。

次いで、微粉砕された永久磁石合金粉末を所望の形状にプレス成形する。成形の際には通常の焼結磁石を製造するのと同様に、例えば15K Oe程度の磁場を印加し、配向処理を行なう。続いて、

例えば1000~1200℃、0.2~5時間程度の条件で成形体を焼結する。この焼結は合金中の融点温度を増加させないように、Arガス等の不活性ガス雰囲気中、真空中で行なうことが望ましい。

## (実施例)

以下に本発明の実施例を説明する。

## 実施例-1

第1表に示す組成でGa及びTiの各相への含有量を変えて各種特性を調べた。

第1表から明らかなように本発明においては優れた磁石特性を得ることができる。

## 実施例-2

組成がネオジウム32.8重量%、ボロン1.0重量%、コバルト14.3重量%、ガリウム2.1重量%、酸素0.03重量%、残部鉄からなる合金を20meshのふるいを通る程度に粗粉砕、ジェットミルにて3~5 $\mu$ mの粒径まで微粉砕した。同様にして、組成がネオジウム32.6重量%、ボロン1.1重量%、コバルト14.4重量%、チタン0.6重量%、酸素0.03重量%、残部鉄からなる合金を微粉砕した。

第1表

No	組 成	Feリッチ相中のFe量(vt%)	Bリッチ相中のTi量(vt%)	磁 石 特 性		
				Br (KG)	$H_c$ (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MOe)
1	Nd29.9vt%、Bi.2vt% Ga0.8vt%、Ti0.6vt% 残部Fe	88	94	12.7	13.6	38.8
2	Nd29.5vt%、Dy2.0vt% Bi.0vt%、Ga1.0vt% Ti0.5vt%、残部Fe	86	80	12.0	22.1	34.6
3	Nd15.0vt%、Pr16.0vt% Bi.3vt%、Ga0.5vt% Ti0.5vt%、残部Fe	92	86	12.9	13.1	39.6
4	Nd33.0vt%、Bi.2vt% Co10.0vt%、Ga0.5vt% Ti0.6vt%、残部Fe	90	92	12.8	13.5	39.0
5	Pr32.5vt%、Bi.1vt% Co14.5vt%、Ga0.5vt% Ti0.3vt%、残部Fe	78	86	12.4	14.0	37.2
6	Nd33.5vt%、Bi.2vt% Ga1.8vt%、残部Fe	65	0	12.1	6.8	30.2
7	Nd32.8vt%、Bi.2vt% Ti1.4vt%、残部Fe	0	61	13.2	5.2	29.1
実 例 対 比						

特開昭62-291903(5)

これら2種類の微粉末、 $Nd-B-Fe-Co-Ga$ と $Nd-B-Fe-Co-Ti$ を重量比で1:3になるように混合した。混合後の組成はネオジウム32.6重量%、ボロン1.1重量%、コバルト14.4重量%、ガリウム0.5重量%、チタン0.5重量%、炭素0.03重量%、残部鉄となる。この混合微粉末を所定の押し型に充填して20K O eの磁界を印加しつつ、2 ton/cmの圧力で圧縮成形した。得られた成形体をアルゴン雰囲気中、1020℃で1時間焼結し、室温まで急冷して試料を得た。そのFeリッチ相中のGa量は95wt%またBリッチ相中のTi量は98wt%であった。

比較のため、組成がネオジウム31.4重量%、ボロン1.0重量%、コバルト14.4重量%、ガリウム1.3重量%、チタン0.6重量%、炭素0.03重量%、残部鉄からなる合金を用いて、混合することを除けば実施例と同様な方法で粉砕、プレス、焼結を行ない、800℃で40分間の時効を施して試料を得、比較例とした。そのFeリッチ相中のGa量は65wt%またBリッチ相中のTi量は60wt%で

あった。

得られた試料についてそれぞれ磁気特性を調べた結果を第1図に示す。

第1図から明らかなように、本発明の実施例の方が良好な角形、ひいては高い $(BH)_{max}$ を有することがわかる。

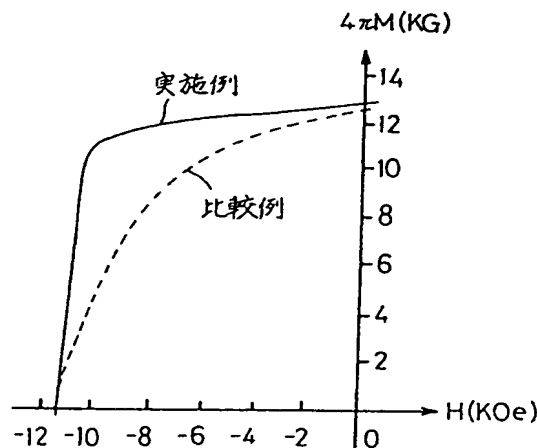
#### 【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、 $H_c$ が大であり、磁気特性に優れた希土類鉄系の永久磁石を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明磁石及び比較例の磁気特性図である。

代理人 弁理士 則近 憲佑  
同 竹花 喜久男



第 1 図